

Образующиеся при фотораспаде (6) N-центрированные радикалы могут далее фрагментировать согласно схеме (3). Действительно, при фотоллизе водных дисперсий сфингомиелина нами обнаружены непредельный альдегид и углеводороды, которые подтверждают возможность реализации нового свободнорадикального фотораспада сфинголипидов.

При радиоллизе водных дисперсий сфингзин фосфорилхолина (лизо-сфингомиелина), который содержит свободную аминогруппу, также показана возможность реализации фрагментации по схеме (3). Радиационно-химический выход продукта C-C-деструкции (непредельного альдегида) составил 0,2 молекул/100 эВ при pH 7,4.

Таким образом, полученные данные указывают на возможность реализации нового пути свободнорадикальной фрагментации биологически важных молекул, содержащих α , β -аминоспиртовые фрагменты, за счет образования азотцентрированных радикалов и последующим их распадом с разрывом углеродного скелета.

Литература

1. Halliwell B., Gutteridge J.M.C. Free radicals in biology and medicine. Oxford: University press, 2007. - 851 p.
2. Петряев Е.П., Шадыро О.И. Радиационная химия бифункциональных органических соединений., Мн., изд-во «Университетское». 1986.- 163 с.
3. Bonifacic M., Armstrong D.A., Carmichael I., Asmus K.-D. β -Fragmentation and other involving aminyl radicals from amino acids. J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 643-649.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЬВОФОБНЫХ ЭФФЕКТОВ В ЖИДКОСТЯХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Д. В. Снигирева, Ю. В. Шикунова

Сольвофобные эффекты оказывают огромное и зачастую определяющее влияние на растворимость и экстракцию гидрофобных органических

веществ [1-3]. В ряде работ кафедры аналитической химии Белгосуниверситета показано, что сольвофобный эффект является исключительно специфическим явлением, а величина его определяется наложением множества факторов, таких как полярность функциональных групп, их концентрация в единице объема жидкости, наличие в молекуле жидкости нескольких функциональных групп, степень их сопряжения и т.д. [1,4,5]. Установлено, что сольвофобный эффект определяется наличием в жидкости структуры дальнего порядка или пространственной структуры [1,2]. К настоящему времени на кафедре определены величины сольвофобного эффекта более чем 200 индивидуальных жидкостей, а также их смесей и растворов солей в воде и органических жидкостях. В качестве критерия величины сольвофобного эффекта использована величина инкремента метиленовой группы, I_{CH_2} [4].

Вместе с тем, ряд жидкостей остается не исследованным. Поскольку величина I_{CH_2} может часто меняться весьма неопределенным образом в зависимости от природы жидкости, расширение существующего банка данных по величинам I_{CH_2} с целью выявления новых закономерностей их изменения весьма актуально.

Были исследованы растворители различного строения и состава. Так, наименее прочную структуру образуют монофункциональные растворители с алифатическим углеводородным радикалом и наименее полярными группами в молекуле, например галогенуглеводороды (см. табл). Более высокая величина I_{CH_2} характерна для одноатомных спиртов, кетонов и сложных эфиров [4]. Весьма интересен незначительный, но значительно отличный от нуля рост I_{CH_2} при удлинении углеводородного радикала алкилгалогенида (децилхлорид, додецилхлорид, табл.), что обусловлено ростом дисперсионных взаимодействий между молекулами с увеличением их молекулярной массы.

Следует подчеркнуть, что резкий рост I_{CH_2} в большинстве случаев обусловлен наличием в молекуле растворителя нескольких функциональных групп. Действительно, данные таблицы более чем красноречиво подтверждают это. Однако в данном случае необходимо учитывать степень взаимодействия функциональных групп в молекуле. В частности, если функциональные группы разделены хотя бы одной метиленовой группой, фактор полифункциональности обуславливает резкий скачок величины I_{CH_2} (этилацетат и этилхлорацетат, этанол и этиленхлоргидрин, изопропанол и 1,2- дихлоризопропанол, 1,2- дибромизопропанол и т.д.). Роль фактора сопряжения групп в образовании структуры очень хорошо просматривается на примере изомерных бромэтилбензолов (см. табл.).

Видно, что изомер с атомом брома в бензольном кольце существенно уступает по I_{CH_2} 2-бромэтилбензолу.

Самым интересным в этом отношении является факт заметного падения I_{CH_2} при введении в молекулу ацетофенона атома Cl (ацетофенон $I_{CH_2}=0,065$, п-хлорацетофенон $I_{CH_2}=0,059$). Указанное явление может быть объяснено делокализацией заряда в молекуле п-хлорацетофенона. С другой стороны, введение атома хлора в алифатический углеводородный радикал может приводить к резкому скачку I_{CH_2} , о котором говорилось выше. С другой стороны введение метоксигруппы в молекулу ацетофенона ведет к его расслаиванию с жидкими алифатическими углеводородами, хотя величина I_{CH_2} по сравнению с ацетофеноном меняется незначительно (ацетофенон $I_{CH_2}=0,065$, м-метоксиацетофенон $I_{CH_2}=0,074$). Сам ацетофенон смешивается с жидкими алифатическими углеводородами. Таким образом, хлоридная группа в данном случае является структуроразрушающей группой, а метоксигруппа увеличивает «резистентность», т.е. устойчивость структуры растворителя к разрушающему действию растворяемых в ней углеводородов.

Наличие в молекулах полифункциональных растворителей таких сильнополярных или склонных давать водородные связи групп, как нитро-, окси-, карбокси-, нитрильная ведет к достаточно большим величинам I_{CH_2} и расслаиванию углеводородов и жидкостей. При этом не имеет принципиального значения, находится эта группа в алифатическом радикале или в бензольном кольце [4].

В заключении отметим, что наиболее мощная структура реализуется в жидкостях, не содержащих углеводородных радикалов в молекулах или имеющих крайне полярные функциональные группы (гидразин, этансульфоокислота). Вместе с тем, они значительно уступают воде. Вероятно, в первом случае это обусловлено частичной делокализацией электронных пар атомов азота, во втором - наличием объемистого этильного радикала в структуре жидкости.

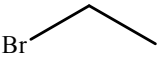
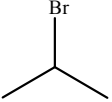

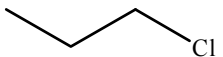
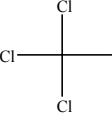
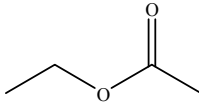
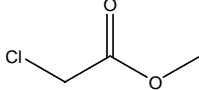
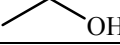
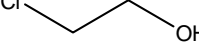
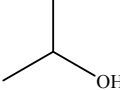
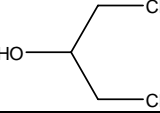
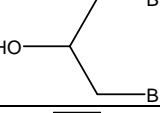
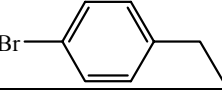
Удивительно, что четыреххлористый титан имеет отрицательную величину I_{CH_2} , несмотря на высокую полярность связи титан – хлор. Как известно, четыреххлористый углерод также характеризуется отрицательной величиной I_{CH_2} , несмотря на существенно меньшую полярность связи углерод – хлор. По-видимому, в данном случае определяющую роль играет сильная Льюисовская кислотность тетрахлорида титана и возможность его очень слабых кислотно-основных взаимодействий с метиленовой группой. Этот вопрос нуждается в дальнейшем изучении.

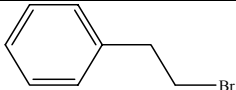
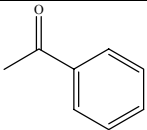
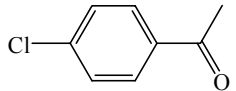
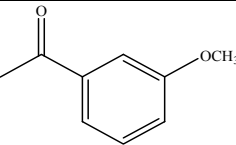
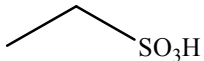
Таким образом, величины сольвофобного эффекта жидкости весьма сложным образом зависят как от природы жидкости, так и от строения ее

молекулы. Учесть все возможные факторы, влияющие на образование жидкостями структуры линейного порядка, довольно трудно. Поэтому единственно возможным способом изучения природы сольвофобных эффектов в жидкостях является дальнейшее расширение банка данных по величинам I_{CH_2} .

Таблица

**Значение инкремента группы CH_2 в константу распределения
в системе н-октан – растворитель**

Растворитель	Структурная формула	Алифатический углеводород	Растворимость, г/л	I_{CH_2}
этилбромид		тетракозан	93,75	0,002
изопропилбромид		тетракозан	117,1	-0,002
изопропилийодид		тетракозан	103,6	0,00
пропилхлорид		тетракозан	127,1	-0,003
1,1,1-трихлорметан		дотриаконтан	24,0	-0,016
децилхлорид	$C_{10}H_{21}Cl$	тетракозан	69,5	0,007
додецилхлорид	$C_{12}H_{25}Cl$	тетракозан	62,3	0,009
этилацетат*				0,058
этилхлорацетат		гексан	0,095	0,150
этанол*				0,078
этиленхлоргидрин		гептан	0,038	0,180
изопропанол*				0,074
1,3-дихлоризопропанол		гептан	0,055	0,160
1,3-дибромизопропанол		гексан	0,038	0,210
п-бромэтилбензол		тетракозан	68,7	0,007

1-(2-бромэтил)-бензол		тетракозан	12,1	0,038
ацетофенон*				0,065
п- хлорацетофенон		тетракозан	3,57	0,059
м-метоксиацетофенон		нонан	0,225	0,074
этансульфокислота		гексан	0,004	0,320
четырёххлористый титан	TiCl ₄	дотраконтан	20	-0,014

Литература

1. *Лецев С.М.* Экстракционные системы на основе полярных неводных растворителей и их применение для разделения и анализа гидрофобных органических веществ: Дисс. докт. хим. наук: 02.00.04,02.00.02 / Бел. гос. ун-т. - Минск, 1994. - 306с.
2. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты: теория, эксперимент, практика. - Л.: Химия, 1989. - 312с.
3. *Родникова М.Н.* Механизм сольвофобных взаимодействий. // Ж. физ. хим. – 2006. – Т.80, №10. – С. 1806-1808.
4. *Новик Н.П.* Сравнительная оценка сольвофобных эффектов в жидкостях различной природы и ее применение для экстракционного разделения высокогидрофобных органических веществ: Дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Бел. гос. ун-т. – Минск, 2002. – 131 с.
5. *Лецев С.М., Рахманько Е.М.* О количественном критерии прочности пространственной структуры растворителей // Ж. структурн. химии. - 1990.-Т.30, №6.-С.136-138.